

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-243399
(43)Date of publication of application : 30.10.1991

(51)Int.Cl.

B44C 1/165
B32B 7/06
B32B 15/08

(21)Application number : 02-039289

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1990

(72)Inventor : FUJIHIRA MICHIKO
KOBAYASHI KAZUHISA

(54) RELEASABLE BASE MATERIAL SHEET FOR TRANSFER FOIL AND TRANSFER FOIL USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a releasable base material sheet having a proper value in the release strength between the base material sheet and a transfer layer by forming a release layer containing a three-dimensional crosslinkable curable resin whose release strength with a release layer alone is below a specific value and granular silica having a specific particle size on a base material sheet.

CONSTITUTION: A releasable base material sheet for a transfer foil is formed by forming a release layer containing a three-dimensional crosslinked curable resin whose release strength with a release layer alone is below 6g/cm and granular silica having a particle size of 5-50nm on a base material sheet. By adding granular silica having a particle size of 5-50nm, the release strength of the release layer composed of the three-dimensional crosslinked curable resin is enhanced to 6-24g/cm from below 6g/cm being the original release strength of the resin. The releasable base material sheet for the transfer foil has close adhesiveness sufficient to generate no release of the base material sheet and the release layer at the time of transfer and generates no release inferiority of the release layer and the transfer layer due to the application of heat and has a proper value enough to generate release at the time of transfer but no release and detachment at the times of the manufacturing of the transfer foil, keeping and transport as the release strength of the transfer layer and the release layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-243399

⑬ Int. Cl.⁵

B 44 C 1/165
B 32 B 7/06
15/08

識別記号

K
H

庁内整理番号

7815-3K
6639-4F
7148-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)10月30日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑮ 発明の名称 転写箔用剥離性基材シート及びそれを用いた転写箔

⑯ 特 願 平2-39289

⑰ 出 願 平2(1990)2月20日

⑱ 発 明 者 藤 平 美 智 子 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

⑲ 発 明 者 小 林 和 久 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

⑳ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 小西 淳美

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

転写箔用剥離性基材シート及びそれを用いた転写箔

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 基材シート上に、単体での剥離層との剥離強度 6 g/cm 未満の 3 次元架橋硬化性樹脂と粒径が 5 nm 以上 50 nm 以下の粒状シリカを含有する離型層を形成した事の特徴とする転写箔用剥離性基材シート。

(2) 基材シート上に、離型層、少なくとも剥離層を有する転写層を、この順に有する転写箔に於いて、該離型層が単体での剥離層との剥離強度 6 g/cm 未満の 3 次元架橋硬化性樹脂と粒径が 5 nm 以上 50 nm 以下の粒状シリカを含有する事の特徴とする転写箔

(3) 基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ該離型層が部分的模様状である事の特徴とする請求項(1)記載の転写箔用剥離性基材シート。

(4) 基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ該

離型層が部分的模様状である事の特徴とする請求項(2)記載の転写箔。

(5) 該離型層が単体での剥離層との剥離強度 6 g/cm 未満の 3 次元架橋硬化性樹脂と粒径が 5 nm 以上 50 nm 以下の粒状シリカと粒径が 500 nm 以上の艶消し剤を含有する事の特徴とする請求項(1)及び(3)記載の転写箔用剥離性基材シート。

(6) 該離型層が単体での剥離層との剥離強度 6 g/cm 未満の 3 次元架橋硬化性樹脂と粒径が 5 nm 以上 50 nm 以下の粒状シリカと粒径が 500 nm 以上の艶消し剤を含有する事の特徴とする請求項(2)及び(4)記載の転写箔。

(産業上の利用分野)

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、基材シートと転写層との剥離強度が適性値を有する転写箔用剥離性基材シート及びそれを用いた転写箔に関する。

(従来の技術)

基材シート上に模様状又は全面ベタ状の離型

層を形成し、この上に転写層を設けた構成の転写箔としては、基材シートと離型層とが少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性、印刷等の転写層形成工程や転写工程での熱の印加による離型層と転写層との剥離不良の防止、及び特に離型層に艶消し剤を添加して艶消し転写層を転写する構成の転写箔の場合には転写工程での圧力による艶消し剤の埋没による艶消し効果の不良の防止の点からは、比較的架橋密度の高い3次元架橋硬化性樹脂を使用するのが最も好ましく、又多用される。

又離型層を艶消しとする為には、可視光線を乱反射させる関係上粒径が、大体500nm～10000nm(0.5～10μm)の炭酸カルシウム等の艶消し剤を添加する事が行われていた。

これら従来技術として例えば特開昭62-18298号、特開昭62-44491号公報記載の発明が挙げられる。

(発明の解決しようとする課題)

と転写層とが転写時には確實、容易に剥離し且つ転写箔の製造工程及び保管、運搬時には剥離脱落しない程度の適性な剥離強度と、離型層と基材シートとが少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性と、転写箔製造工程での熱による離型層と転写層との剥離不良の防止と、特に離型層中に艶消し剤を有する場合は転写時の熱、圧による艶消し効果の低下の防止との3乃至4つの長所を同時にそなえた転写箔及びその転写箔に用いる剥離性基材シートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、

『(1)基材シート上に、単体での剥離層との剥離強度6g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを含有する離型層を形成した事を特徴とする転写箔用剥離性基材シート。

(2)基材シート上に、離型層、少なくとも剥離層を有する転写層を、この順に有する転写箔に於いて、該離型層が単体での剥離層との剥離強度6

この様な転写箔に於いては望ましい転写層と離型層との剥離強度として、転写時には確實且つ容易に剥離するが、転写箔の製造工程及び保管、運搬時には剥離脱落しない程度の適性な値が要求される。この適性な値としては通常6～24g/cmの範囲である。

ところが上記従来知られている転写箔は、前記密着性の向上、印刷や転写工程での熱の印加による転写層の剥離不良の防止、及び転写工程での圧力による艶消し剤の埋没による艶消し効果の不良の防止の条件を満たす比較的架橋密度の高い3次元架橋硬化性樹脂を選定すると、いずれも必然的に剥離強度6g/cm未満となり剥離が経過する為、印刷等転写箔の製造工程及び保管、運搬時に剥離層が離型層から剥離脱落し易いという問題がある。

又前記の様な艶消し剤を添加しても意外な事に投着硬化による剥離強度の増加は殆ど見出されない。

本発明の課題は上記問題点を解決し、離型層

て、該離型層が単体での剥離層との剥離強度6g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを含有する事を特徴とする転写箔

(3)基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ該離型層が部分的模様状である事を特徴とする請求項(1)記載の転写箔用剥離性基材シート。

(4)基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ該離型層が部分的模様状である事を特徴とする請求項(2)記載の転写箔。

(5)該離型層が単体での剥離層との剥離強度6g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカと粒径が500nm以上の艶消し剤を含有する事を特徴とする請求項(1)及び(3)記載の転写箔用剥離性基材シート。

(6)該離型層が単体での剥離層との剥離強度6g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカと粒径が500nm以上の艶消し剤を含有する事を特徴とする

請求項(2)及び(4)記載の転写箔。』

である。

以下本発明を図面に基づき説明する。

第1図は本発明の態様のうち離型層が部分的な模様状に形成されている剥離性基材シートの縦断面図、第2図は本発明の態様のうち離型層が部分的な模様状に形成されている転写箔の縦断面図、第3図は本発明の態様のうち離型層が全面ベタ状に形成されている転写箔の縦断面図である。

基材シート1としては通常転写紙に用いる物を使用できる。材料としては例えば、

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、エチレン-4フッ化エチレン共重合体、等のポリフッ化エチレン系樹脂、ナイロ

ン6、ナイロン6,6等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ビニロン等のビニル重合体、三酢酸セルロース、セロファン等のセルロース系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド等の合成樹脂シート、又は上質紙、薄葉紙、グラシン紙、硫酸紙等の紙、金属箔等の単層体或いはこれら2層以上の積層体が挙げられる。

これらの中から離型層との密着性、転写工程で要求される可撓性、耐熱性等各種性能、また該基材シートと剥離層が直接接する部分を有する場合は剥離層との剥離強度が $6 \sim 24 \text{ g/cm}$ になる様な物を選定する。又基材シート1の厚みは $12 \sim 200 \mu\text{m}$ 望ましくは $18 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

また必要に応じて、基材シート1の離型層2を形成する面に、離型層2との密着を向上する為にコロナ放電処理等の公知の易接着処理を施しても良い。或いは離型層2を部分的に設け、これを射出成形同時転写に使用する場合には、基材シートの延展部による基材シートと剥離層との直接接触部での剥離不良、龜裂、白化の発生防止の為、アクリル樹脂系等公知の離型層を、離型層2の形成に先立って設けても良い。但し離型層2を部分的に設ける場合は基材シート1又は該公知の離型層と剥離層31との接着力が $6 \sim 24 \text{ g/cm}$ になる様な物を選定する。

離型層2は、第1図、第2図の様に部分的模様状に設けても良く、又第3図の様に全面ベタ状に設けても良い。

特に離型層2を部分的模様状に設けるのは、転写層に光沢(即ち艶)の異なる複数の領域からなる模様状艶差を賦形する事が目的である。よって此の場合は、離型層2と基材シート1との光沢を視認可能な程度に異なる様にする。具

体的には、基材シート1が高光沢の時は離型剤層に艶消し剤を添加し、基材シート1が低光沢(艶消し)の時は離型剤層には艶消し剤を添加高光沢とする。又全面均一な転写適性を出す為、転写層3と離型層2及び転写層3と基材シート1との剥離強度は少なくとも略同一で且つ各々 $6 \sim 24 \text{ g/inch}$ の範囲になる様後述の方法で調整する。

なお、此処で離型層とは転写後も基材側に残留し、転写層との剥離を容易ならしめる層を、また剥離層とは転写後は被転写体側へ転移し、転写層の表面保護層となる層をいう。剥離は離型層と剥離層との間で行われる。

離型層2の材質としては、単体での剥離層との剥離強度が 6 g/cm 以下の3次元架橋硬化性樹脂のバインダーと粒径が 5 nm 以上 50 nm 以下の粒状充填剤を少なくとも含有する組成物を硬化させて形成する。

此処で該3次元架橋硬化性樹脂としては電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が用いられ

る。

電離放射線硬化性樹脂としては、分子中に重合性不飽和結合又は、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又は単量体を適宜混合した組成物を用いる。

前記プレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート類等がある。

前記単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メト

レングリコールジアクリレート、エチレングリコールアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は、分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等がある。

以上の化合物を必要に応じ1種もしくは2種以上混合して用いるが、樹脂組成物に通常の塗工適性を付与するために、前記プレポリマー又はオリゴマーを5重量%以上、前記単量体及び／又はポリチオールを95重量%以下とすることが好ましい。

単量体の選定に際しては、硬化物の可撓性が要求される場合は塗工適性上また前記転写紙としての要求性能上支障の無い範囲で単量体の量を少なめにしたり、1官能又は2官能アクリレート単量体を用い比較的低架橋密度の構造とす

キシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジジエチルアミノ)プロピル等の不飽和酸の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピ

る。又、硬化物の耐熱性、硬度、耐溶剤性等を要求される場合には塗工適性等上支障の無い範囲で単量体の量を多めにしたり、3官能以上のアクリレート系単量体を用い高架橋密度の構造とするのが好ましい。1、2官能単量体と3官能以上の単量体を混合し塗工適性と硬化物の物性とを調整することも出来る。

以上の様な1官能アクリレート系単量体としては、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

2官能アクリレート系単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等が、3官能以上のアクリレート系単量体としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

特に紫外線で硬化硬化させる場合には前記電離放射線硬化性樹脂組成物に光重合開始剤とし

て、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルメウラムモノサルファイド、チオキサントン類、及び／又は光増感剤として α -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ α -ブチルホスフィン等を混合して用いることもできる。

尚、此處で電離放射線とは電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合、架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、通常紫外線、電子線が用いられる。

紫外線源としては超高圧水銀燈、高圧水銀燈、低圧水銀燈、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いる。

電子線源としてはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、或いは直線型、ダイナミトロソ型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、100～1000 keV 好ましくは100～300 keV

ソシアネート、キシレンジイソシアネート、4-イージフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

これらの中で本発明の課題を達成する上で最も好ましい樹脂は、剥離層31の樹脂系としてアクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸誘導体、メタアクリル酸誘導体、の単独重合体又は共重合体、或いはそれらと塩化ゴムとの混合物を用いた場合には、メチロール化アクリルアミド基を有するアミノアルキッド樹脂である。具体的にはポリエステル樹脂、好ましくは網状化ポリエステルのグリブタル樹脂等のアルキッド樹脂を主材として構成され、必要に応じてアルコキシメチルメラミン等の変性メラミンを混合してなる物である。中でもメチロール化アクリルアミド基を有するアルキッド樹脂に、少なくとも2個以上のメチロール基、アルコキシメチル基、水酸基又はカルボキシル基を有する低分子化合物を混合したものが、硬化後の基材シートと

のエネルギーを持つ電子を照射する。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン/尿素共縮合樹脂、ポリシロキサン樹脂等の珪素樹脂、等があり、これらに必要に応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤、等を加える。

硬化剤として通常、イソシアネートが不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂に、アミンがエポキシ樹脂に、メチルエチルケトンパーオキサイド、等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル系樹脂に良く使用される。

イソシアネートとしては、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートを使用出来るが、熱変色防止、耐熱性の点から脂肪族イソシアネートが望ましい。具体例としては、トリレンジイ

の密着性や剥離層との剥離性が良好となる。

其他好ましい樹脂としては熱硬化型アクリル系樹脂の中で官能基として少なくとも、カルボキシル基、エポキシ基、アミド基、メチロール化アクリルアミド基、メトキシメチルアクリルアミド基、ブトキシメチルアクリルアミド基或いは脂肪族2重結合を有する官能基のうちの1種以上を有する自己架橋性の物がある。特に易硬化性の点から、メトキシメチルアクリルアミド基、ブトキシメチルアクリルアミド基を1分子中に平均4個有するメチルメタクリレート-スチレン-ヒドロキシアクリレート共重合体が最適であるこれらの樹脂材料は単独で使用しても或いは上記官能基を有するポリマーと混合して使用しても良い。混合の場合は上記官能基を有するポリマーの他に水酸基を有するアクリル樹脂を使用することが可能である。更に必要に応じて上記樹脂材質に、ジエポキシド、メラミン樹脂、尿素樹脂及びこれらの変性した物を混合しても、或いは上記官能基を2以上有する低

分子化合物を混合使用しても良い。

上記アミノアルキッド樹脂、熱硬化型アクリル系樹脂よりなる離型層は、50～150℃の温度にて架橋硬化させる事ができる。又酸触媒の使用により硬化反応を促進し約30～120℃の比較的低温下で架橋硬化が可能である。これら酸触媒としてはパラトルエンスルホン酸、塩酸等の強酸が好ましい。

艶消し材としては、可視光線を乱反射させる関係上粒径が大体500nm～10000nm(0.5～10μm)、より好ましくは1000～7000nm(1～7μm)の粒状固体を用いる。材料としてはシリカが好ましいが、その他、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、ポリエチレン等の有機化合物を1～25重量%、より好ましくは5～20重量%添加する。

離型層2に添加する粒径が5nm以上50nm以下の粒状充填剤としては、本発明の課題達成上シリカが最も好ましいが、その他炭酸カル

と剥離強度は大きくなる。

基材シート1上に離型層2を形成する事により第1図の如き本発明の剥離性基材シートを得る。更に離型層2上に転写層3を形成する事により本発明の転写箔を得る。

此処で転写層3は第2図の通り離型層2に近い方から、剥離層32、装飾層32、接着剤層33からなる。このうち全面均一安定した剥離性を得る事、又転写後の転写層表面強度を得る事の為に剥離層32が必須となる。他層は必要に応じ適宜設ける。

剥離層32は公知の各種樹脂の中から選定したバインダーを主成分とする。選定に当たっては離型層との剥離強度が6～24g/cmとなり、且つ転写層表面の転写後の耐摩耗性等の物性、意匠外観等を考慮する。

使用する樹脂は、熱可塑性樹脂としては、エチルセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、エチルヒドロキシセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘

シウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等公知の物質が使用できる。

本発明に於ける粒状充填剤添加の目的は、離型層表面の光沢を変えずに基材シートと剥離層との剥離強度のみを増大させ、6～24g/cmの範囲とする為であるが、剥離層との剥離強度に寄与するのは専ら粒状充填剤添加の粒径でありこれが、5～50nm更に好ましくは10～30nmの物を適量添加する事により、3次元架橋硬化性樹脂よりなる離型層の該剥離強度を樹脂本来の6g/cm未満から6～24g/cmに調節する事が可能となる。

粒状充填剤の添加量は、使用する3次元架橋硬化性樹脂のバインダーと剥離層のバインダーとの組合せ、粒状充填剤の粒径によって適宜加減するが、特に3次元架橋硬化性樹脂として前記アミノアルキッド樹脂、粒状充填剤として前記粒径のシリカを使用した場合は樹脂に対して0.2～10重量%、更に好ましくは0.5～5重量%が最適である。一般に添加量を増やす

事、ポリスチレン、ポリα-メチルスチレン等のスチレン樹脂又はスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール等のビニル重合体、ロン、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、重合ロジン等のロジンエステル樹脂、クマロン樹脂、ビニルトルエン樹脂、ポリアミド樹脂等の単独重合体又は共重合体が挙げられる。

その他熱硬化性樹脂及び電離放射線硬化性樹脂としては、前記離型層のバインダー樹脂で列挙した物等が挙げられる。

又膜厚も所望の物性等により選定するが、通常0.1～10μmである。

装飾層32としては絵柄模様層、金属箔膜層等が用いられる。

絵柄模様としては、木目、石目、布目等の天

然物を模写したもの、図形、記号、文字、野線、全面べた等から適宜選択し、インキも公知の物を適宜選定し印刷法等により形成する。

印刷法としては、グラビア、グラビアオフセット等の凹版印刷、活版、フレキソ、等の凸版印刷、平版オフセット等の平版印刷、シルクスクリーン等の孔版印刷、ダイリソ印刷、静電印刷、インキジェットプリント等が挙げられる。

金属薄膜層はアルミニウム、クロム、ニッケル、銅、銀、金等の金属の薄膜を真空蒸着、スパッタリング、無電解鍍金等公知の方法で設ける。又必要に応じ、公知の方法により該金属薄膜層を部分的模様上に形成しても良い。

接着剤層33は、転写層を被転写体に転移、接着させる為の層で、感熱接着剤、溶剤活性型接着剤、電離放射線硬化性接着剤等の中から用途に応じて選定する。なお、絵柄層、剥離層等接着剤層以外の転写層自身が十分な接着性を有する時は接着剤層を省略することもできる。

感熱接着剤は加熱によって接着性が発現する

イオノマー等が挙げられる。

以上の離型層2、剥離層31、接着剤層33を形成する方法としては、塗工法例えばグラビアコート、グラビアリベースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リベースロールコート、ナイフコート、キスコート、ホイラーコート、ディイブコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイアーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等を用いる。特に離型層2を部分的模様状に形成する場合は前記公知の印刷方法を用いる。

本発明で得られる転写箔は第2図の様に被転写体4と転写層とを対向させ、ホットスタンプ、射出成形同時転写等の熱転写、溶剤活性転写等公知の各種転写方法を用いて転写印刷を行う事ができる。

〔作用〕

本発明に於いて、剥離層と離型層との剥離強度を調整できる理由、即ち粒径が5nm以上5

ものであり、通常熱可塑性樹脂、アイオノマー等が用いられる、樹脂としては例えば、エチルセルロース、醋酸セルロース、酢酸セルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等のスチレン樹脂又はスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリビニルブチラール等のビニル重合体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、重合ロジン等のロジンエステル樹脂、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム等のゴム系樹脂、クマロン樹脂、ビニルトルエン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩素化オレフィン等の天然又は合成樹脂、各種ア

0nm以下の粒状シリカを添加することにより、3次元架橋硬化性樹脂よりなる離型層の該剥離強度を樹脂本来の5g/cm未満から6~24g/cmに高められる理由は不明であるが、推測するに粒径500~10000nmの艶消し剤を添加しても、該艶消し剤粒子の表面が、低剥離強度の3次元架橋硬化性樹脂に被覆されて化学的な密着は期待できない上、表面積、曲率とも比較的小さく物理的な投錯効果も殆ど期待できない。よって予想に反して艶消し剤を添加しても期待する剥離強度の増加は得られない。一方粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを添加した場合は、3次元架橋硬化性樹脂の表面に低曲率の微小突起が多岐でき、表面積、表面曲率とも増大する。その為投錯効果が大きく作用する。よって意外にも有効に該剥離強度を増加させる事が可能となる。

〔効果〕

本発明は以下の効果を実現するものである。即ち、

請求項(1)記載の転写箔用剥離性基材シートは、その上に剥離層等転写層を形成した転写箔とした場合に、①基材シートと離型層との少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性、②印刷等の転写層形成工程や転写工程での熱の印加による離型層と転写層との剥離不良の防止、③転写層と離型層との剥離強度として、転写時には確實且つ容易に剥離するが、転写箔の製造工程及び保管、運搬時には剥離脱落しない程度の適性な値即ち、 $6 \sim 24 \text{ g/cm}$ を有する。の従来同時には成り立たなかった3つの性能が鼎立するという固有の効果を奏する。

請求項(2)記載の転写箔は①基材シートと離型層との少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性、②印刷等の転写層形成工程や転写工程での熱の印加による離型層と転写層との剥離不良の防止、③転写層と離型層との剥離強度として、転写時には確實且つ容易に剥離するが、転写箔の製造工程及び保管、運搬時には剥離脱落しない程度の適性な値即ち、 $6 \sim 24 \text{ g/cm}$ を有

する。この従来同時には成り立たなかった3つの性能が鼎立するという固有の効果を奏する。

請求項(3)記載の転写箔用剥離性基材シートは前記請求項(1)記載の発明の効果に加え、その上に転写層を形成して転写箔とした場合、転写層表面に部分的模様状の光沢差を賦形する事ができるという効果を奏する。

請求項(4)記載の転写箔は前記請求項(2)記載の発明の効果に加え、被転写体上へ転写層の他転写層表面上に賦形された部分的模様状の光沢差を同時に転写できるという効果を奏する。

請求項(5)記載の転写箔用剥離性基材シート及び請求項(6)記載の転写箔は、前記請求項(1)乃至(4)記載の発明の効果に加え、転写層表面に艶消し光沢を賦形転写するのに際し、基材シートと剥離層との剥離強度を最適値 $6 \sim 24 \text{ g/cm}$ に調整できる事、及び艶消し転写層を転写する際転写圧力で艶消し剤が壊れて艶消し効果が低減するのを防止できる事の効果を各々奏する。
〔実施例〕

実施例 1

基材シートとして厚さ $26 \mu\text{m}$ のコロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレートシート(東レ製、ルミラーX45)を用意、次いでコロナ放電処理面に、離型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/艶消し用シリカ(粒径 2000 nm)/剥離強度調整用シリカ(粒径 15 nm) = $87.5/12.5/6.25/6.25$ (重量比)の組成のインキ(昭和インク工業所製)100重量比に対し、塩酸の20重量%メタノール溶液を5重量比混合した物を用いて、膜厚 $5 \mu\text{m}$ の部分的模様をグラビア印刷し、次いで 100°C で雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて艶消し離型層を部分的模様状に形成し、本発明の転写箔用剥離性基材シートを得た。

実施例 2

実施例1で製造した剥離性基材シートの離型層面に剥離層としてアクリル樹脂と塩化ゴムの混合体系のインキ(昭和インク工業所製)を全面に

塗工し、次いで装飾層として塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体とアクリル樹脂との混合体系のインキ(昭和インク工業所製)にて模様をグラビア印刷し、次いで感熱型接着剤層としてアクリル樹脂系のインキ(昭和インク工業所製、HSE5-3)を塗工して本発明の転写箔を得た。

得られた転写箔は剥離層と基材シートとの剥離強度が 20 g/cm であり、印刷工程から転写工程迄の間剥離層が自然に浮き上がったり脱落したり等の問題がなく、又此の転写箔をホットスタンプの機械により、表面温度 200°C のゴムロールにてポリスチレン板の被転写体へ熱転写した。転写工程で基材シートを剥離する時も転写層の基材シートへの残留もなく全面安定して剥離することができた。

得られた転写製品は被転写体表面に印刷模様と、模様状の艶有り部と艶消し部を有した綺麗な外観の物であった。

実施例 3

基材シートとして厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエチレン

テレフタレートシート(ダイヤホイル特製DHインラインコロナPET)を用意、次いで離型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/脱消し剤用シリカ(粒径4000nm)/剥離強度調整用シリカ(粒径10nm) = 88.5/11.5/9.2/5.8(重量比)の組成のインキ(昭和インク工業所特製)100重量比に対し、パラトルエンスルホン酸の20重量%メタノール溶液を10重量比混合した物を用いて、グラビアコートにて膜厚5μmの全面ベタ塗工し、次いで90℃雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて脱消し離型層を全面に形成した。次いで実施例2と同様にして裝飾層、感熱接着剤層を形成し本発明の転写箔を得た。

この転写箔を実施例2と同様のホットスタンプ転写方にてポリスチレン板の被転写体へ熱転写し、実施例2と同様良好な転写適性が得られた。

得られた転写製品は被転写体表面に印刷模様と全面脱消し表面を有した綺麗な外觀の物であった。

実施例4

樹脂を注湯し射出成形を行い、転写層をアクリロニトリルスチレン樹脂成形体表面に熱転写した。

実施例2と同様良好な転写適性が得られた。

得られた転写製品は被転写体表面に印刷模様と部分的模様状の脱消し表面とを有した綺麗な外觀の物であった。

実施例5

実施例2と同様にして模様印刷層を形成し、次いでその上に、蒸着用アンカーコート剤、蒸着AC8-8(昭和インク工業所特製)を塗工し、次いで蒸着除去層として水溶性樹脂(昭和インク工業所特製、水洗プライマーNo.4)を部分的模様状に印刷した。次いでその上にアルミニウムを全面に蒸着し、次いで水で洗滌し水溶性樹脂部上のアルミニウム層のみ除去し、次いでその上に全面に実施例2と同じ感熱接着剤層を形成し本発明の転写箔を得た。

この転写箔を用いて実施例2と同様の転写を行ったところ、実施例2と同様の良好な転写適性を得た。

基材シートとして厚さ38μmのポリエチレンテレフタレートにアクリル樹脂系の成形離型層コートを施したシート(ダイヤホイル特製、GH38)を用意、次いで該成形離型層の上に離型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/脱消し剤用シリカ(粒径4000nm)/剥離強度調整用シリカ(粒径10nm) = 88.5/11.5/9.2/5.8(重量比)の組成のインキ(昭和インク工業所特製)100重量比に対し、パラトルエンスルホン酸の20重量%メタノール溶液を10重量比混合した物を用いて、グラビア印刷にて部分的模様状に印刷し、次いで90℃雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて脱消し離型層を部分的模様状に形成した。次いで実施例2と同様にして裝飾層、感熱接着剤層を形成し本発明の転写箔を得た。

この転写箔を射出成形の雌金型内面形状に沿わせ、且つ転写層がキャビティ側を向く様に予備成形した。次いで雌雄金型を閉じ型締めし、雄型側の注湯孔より熔融したアクリロニトリルスチレン

実施例6

基材シートとして厚さ26μmのコロナ放電処理を施した脱消し表面ポリエチレンテレフタレートのシート(東レ特製、ルミラーX42)を用意、次いでコロナ放電処理面に、離型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/剥離強度調整用シリカ(粒径15nm) = 66.7/33.3/10.0(重量比)の組成のインキ(昭和インク工業所特製)100重量比に対し、パラトルエンスルホン酸の20重量%メタノール溶液を10重量比混合した物を用いて、膜厚4μmの部分的模様をグラビア印刷し、次いで105℃雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて脱消し離型層を部分的模様状に形成し、脱消し部分が該部分的模様の陰面パターン状に形成された本発明の転写箔用剥離性基材シートを得た。

その後、実施例2と同様に各転写層を形成して得られた転写箔は離型層及び基材シートと剥離層との剥離強度が15g/cmと云う良好な値を有し、実施例2と同様良好な転写適性を有するもの

であった。

又得られた転写製品は表面に印刷模様と部分的模様状の艶有り部と艶消し部とを有する物であった。

比較例

実施例2に於いて離型層をアミノアルキッド樹脂／ブチル化メラミン／艶消し用シリカ（粒径2000nm）／＝87.5／12.5／6.25（重量比）の組成のインキ（昭和インク工業所製）に置換したものを用い、その他は実施例2と同様の転写箱を作った。

得られた転写箱は、基材シートと剥離層との剥離強度が4g/cmと小さく、印刷工程から転写工程迄の間に剥離層が自然に浮き上がったり、脱落したり等の問題が生じた。

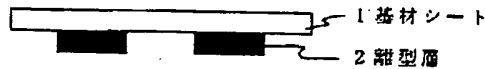
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の態様のうち離型層が部分的な模様状に形成されている剥離性基材シートの縦断面図、第2図は本発明の態様のうち離型層が部分的な模様状に形成されている転写箱の縦断

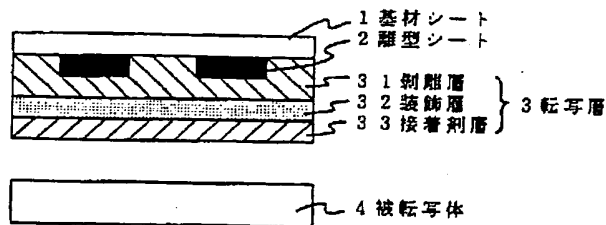
面図、第3図は本発明の態様のうち離型層が全面ベタ状に形成されている転写箱の縦断面図である。

特許出願人 大日本印刷株式会社
代理人 弁理士 小西 淳 美

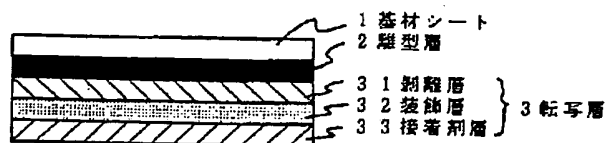
第1図



第2図



第3図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成10年(1998)9月8日

【公開番号】特開平3-243399

【公開日】平成3年(1991)10月30日

【年通号数】公開特許公報3-2434

【出願番号】特願平2-39289

【国際特許分類第6版】

B44C 1/165

B32B 7/06

15/08

【FI】

B44C 1/165

K

B32B 7/06

15/08

H

手 続 補 正 書

平成9年 2月 5日 通

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第 39289号

2. 発明の名称

転写用剥離性基材シート及びそれを用いた転写箱

3. 補正をする者

| | |
|--------|-------------------------|
| 事件との関係 | 特許出願人 |
| 住 所 | ①102 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 |
| 名 称 | 大日本印刷株式会社 |
| 代表者 | 北 島 隆 雄 |

4. 代理人

| | |
|-----|--------------------------------------|
| 住 所 | 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 |
| 氏 名 | 大日本印刷株式会社 知的財産本部内 (7258) 弁護士 小 西 洋 典 |

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の全文

7. 補正の内容

図面の盛り

明細書

1. 発明の名称

転写用剥離性基材シート及びそれを用いた転写箱

2. 特許請求の範囲

(1)基材シート上に、単体での剥離層との剥離強度5g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを含有する離型層を形成した事と特徴とする転写用剥離性基材シート。

(2)基材シート上に、樹脂層、少なくとも樹脂層を有する転写層を、この順に有する転写用として、樹脂層が単体での剥離層との剥離強度5g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを含有する事と特徴とする転写箱。

(3)基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ樹脂層が部分的模様状である事を特徴とする請求項(1)記載の転写用剥離性基材シート。

(4)基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ樹脂層が部分的模様状である事を特徴とする請求項(2)記載の転写箱。

(5)樹脂層が単体での剥離層との剥離強度5g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカと粒径が500nm以上の焼結シリカを含有する事を特徴とする請求項(1)及び(2)記載の転写用剥離性基材シート。

(6)樹脂層が単体での剥離層との剥離強度5g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカと粒径が500nm以上の焼結シリカを含有する事を特徴とする請求項(2)及び(4)記載の転写箱。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、基材シートと転写層との剥離強度が適性を有する転写用剥離性基材シート及びそれを用いた転写箱に関する。

〔従来の技術〕

基材シート上に模様状又は全面ベタ状の樹脂層を形成し、この上に転写層を設けた構成の転写箱としては、基材シートと樹脂層とが少なくとも転写時に剥離し

ない程度の密着性、印刷等の転写層形成工程や転写工程での熱の印加による離型層と転写層との剥離不良の防止、及び特に離型層に焼附し剤を添加して焼附し転写層を転写する個々の転写の場合には転写工程での圧力による印刷し剤の電投による焼附し効果の不良の防止の点からは、比較的架橋密度の高い3次元架橋硬化性樹脂を使用するのが最も好ましく、又多用される。

又離型層を焼附しとする場合には、可視光線を乱反射させる関係上粒径が、大体500nm〜1000nm(0.5〜10μm)の炭酸カルシウム等の焼附し剤を添加する事が行われていた。

これら従来技術として例えば特開昭52-11221号、特開昭62-44481号公報記載の発明が挙げられる。

(発明の解決しようとする課題)

この様な転写層に於いては望ましい転写層と離型層との剥離強度として、転写時には破壊且つ汚損に耐えるが、転写後の製造工程及び保管、運搬時には剥離強度しない程度の適性な値が要求される。この適性な値としては通常5〜24g/cmの範囲である。

ところが上記従来知られている転写法は、前記密着性の向上、印刷や転写工程での熱の印加による転写層の剥離不良の防止、及び転写工程での圧力による焼附し剤の電投による焼附し効果の不良の防止の条件を満たす比較的架橋密度の高い3次元架橋硬化性樹脂を選定すると、いずれも必然的に剥離強度8g/cm未満となり剥離が低過ぎる為、印刷等転写後の製造工程及び保管、運搬時に剥離層が船型層から剥離脱落し易いという問題がある。

又前記の様な焼附し剤を添加しても意外な事に剥離強度の増加は殆ど見出されない。

本発明の課題は上記問題を解決し、離型層と転写層とが転写時には破壊、容易に剥離し且つ転写後の製造工程及び保管、運搬時には剥離強度しない程度の適性な剥離強度と、離型層と基材シートとが少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性と、転写前製造工程での熱による離型層と転写層との剥離不良の防止と、特に離型層中に焼附し剤を行打する場合は転写時の熱、圧による焼附し効果の低下の防止との3乃至4つの箇所を同時にそなえた転写層及びその転写層に用いる剥

離性基材シートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、

①(1)基材シート上に、単体での剥離層との剥離強度8g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを含有する離型層を形成した事を特徴とする転写層用離型層基材シート。

②基材シート上に、離型層、少なくとも剥離層を有する転写層を、この順に有する転写層に於いて、剥離層が単体での剥離層との剥離強度8g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカを含有する事を特徴とする転写層。

③基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ剥離層が部分的粒状状である事を特徴とする請求項①記載の転写層用離型層基材シート。

④基材シートと離型層との光沢が異なり、且つ剥離層が部分的粒状状である事を特徴とする請求項②記載の転写層。

⑤離型層が単体での剥離層との剥離強度8g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカと粒径が500nm以上の焼附し剤を含有する事を特徴とする請求項①及び②記載の転写層用離型層基材シート。

⑥離型層が単体での剥離層との剥離強度8g/cm未満の3次元架橋硬化性樹脂と粒径が5nm以上50nm以下の粒状シリカと粒径が500nm以上の焼附し剤を含有する事を特徴とする請求項②及び③記載の転写層。

以下本発明を図面に添って説明する。

第1図は本発明の態様のうち離型層が部分的な粒状状に形成されている剥離性基材シートの断面図、第2図は本発明の態様のうち離型層が部分的な粒状状に形成されている転写層の断面図、第3図は本発明の態様のうち離型層が全面ベタ状に形成されている転写層の断面図である。

基材シート1としては通常転写紙に用いる物が使用できる。材料としては例えば、

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリフタレート共重合体等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、エチレン-4フッ化エチレン共重合体、等のポリフッ化エチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン6.6等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ピニロン等のビニル系樹脂、三酢酸セルロース、セロファン等のセルロース系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、等のメタクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド等の合成樹脂シート、又は上質紙、薄紙、グラシン紙、硫酸紙等の紙、金属箔等の単層体或いはこれら2層以上の積層体が挙げられる。

これらの中から離型層との密着性、転写工程で要求される可換性、耐熱性等各種性能、また該基材シートと剥離層が直接接する部分を有する場合は剥離層との剥離強度が6〜24g/cmになる様な物を選定する。又基材シート1の厚みは12〜200μm望ましくは16〜50μmである。

又必要に応じて、基材シート1の離型層2を形成する面に、離型層2との密着を向上する為にコロナ放電処理等の公知の高接着性を施しても良い。或いは離型層2を部分的に設け、これを射出成形同時転写に使用する場合には、基材シートの延展率による基材シートと剥離層との直接接合部での剥離不良、亀裂、白化の発生防止の為、アクリル樹脂系等公知の離型層を、離型層2の形成に先立って設けても良い。但し離型層2を部分的に設ける場合は基材シート1又は該公知の離型層と剥離層31との接着力が8〜24g/cmになる様な物を選定する。

離型層2は、第1図、第2図の離型層に部分的粒状状に設けても良く、又第3図の様に全面ベタ状に設けても良い。

特に離型層2を部分的粒状状に設けるのは、転写層に光沢(即ち艶)の異なる

電飾の領域からなる装飾状面を形成する事が目的である。よって此の場合は、

離型層2と基材シート1との光沢を視認可能な程度に異なる様にする。具体的に

は、基材シート1が高光沢の時は離型層2に焼附し剤を添加し、基材シート1が低光沢(艶消し)の時は離型層2には焼附し剤を添加しないとする。又全面均一な転写面性を出す為、転写層3と離型層2及び転写層3と基材シート1との剥離強度は少なくとも略同一で且つ各々8〜24g/inchの範囲になる様な値の方法で調整する。

なお、此処で離型層2とは転写後基材側に残置し、転写層との剥離を容易ならしめる層を、また剥離層とは転写後は被転写体側に転写し、転写層の表面保護層となる層をいう。樹脂は離型層と剥離層との間で行われる。

離型層2の材質としては、単体での剥離層との剥離強度が8g/cm以下の3次元架橋硬化性樹脂のバインダーと粒径が5nm以上50nm以下の粒状光沢剤を少なくとも含有する組成物を硬化させて形成する。

此処で該3次元架橋硬化性樹脂としては電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が用いられる。

電離放射線硬化性樹脂としては、分子中に重合性不飽和結合又は、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び/又は単量体を適宜混合した組成物を用いる。

前記プレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート類等がある。

前記単量体の例としては、スチレン、α-メチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、

メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジジエチルアミノ)プロピル等の不飽和酸の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,8-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等の多官能性化合物、及び又は、分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等がある。

以上の化合物を必要に応じて1種もしくは2種以上配合して用いるが、樹脂組成物に適當の加工適性を付与するために、自己ブレバリアー又はオリゴマーを5重量%以上、前記単量体及び又はポリチオールを5重量%以下とすることが好ましい。

単量体の選定に際しては、硬化物の可塑性が要求される場合は加工適性上また前記転写膜としての要求性能上支障の無い範囲で単量体の量を少なめにしたり、1官能又は2官能アクリレート単量体を用い比較的低架橋密度の構造とする。又、硬化物の耐熱性、硬度、耐溶剤性等を要求される場合には加工適性上支障の無い範囲で単量体の量を多めにしたり、3官能以上のアクリレート系単量体を用い高架橋密度の構造とするのが好ましい。1、2官能単量体と3官能以上の単量体を混合し加工適性と硬化物の物性を調整することも出来る。

以上の様な1官能アクリレート系単量体としては、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

2官能アクリレート系単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、1,8-ヘキサジオールジアクリレート等が、3官能以上のアクリレート系単

量体としてはトリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

特に紫外線で硬化させる場合には前記電離放射線硬化性樹脂組成物に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、ローアミロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイド、チオキサントン類、及び又は光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることもできる。

尚、此處で電離放射線とは電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合、架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、通常紫外線、電子線が用いられる。紫外線源としては超高圧水銀燈、高圧水銀燈、低圧水銀燈、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いる。

電子線源としてはフックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振腔圧着型、線源コア圧着型、或いは直線型、ダイナミトロ型、高周波型等の各種電子線加速装置を用い、100~1000keV好ましくは100~300keVのエネルギーを持つ電子を照射する。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン/尿素系樹脂、ポリシロキサン樹脂等の熱硬化性樹脂があり、これらに必要に応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、触媒、防曇剤、等を添加する。

硬化剤として通常、イソシアネートが不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂に、アミンがエポキシ樹脂に、メチルエチルケトンパーオキシド、等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル系樹脂に良く使用される。

イソシアネートとしては、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートを使用出来るが、熱安定性、耐酸性の点から脂肪族イソシアネートが好ましい。具体例としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジン

ジイソシアネート等が挙げられる。

これらの中で本発明の効果を達成する上で最も好ましい例は、樹脂層31の樹脂系としてアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、の単量体又は共重合体、或いはそれらと硬化剤との混合物を用いた場合には、メチロール化アクリルアミド基を有するアミノアルキッド樹脂である。具体的にはポリエステル樹脂、好ましくは異性化ポリエステルグリブタル樹脂等のアルキッド樹脂を主成分として構成され、必要に応じてアルコキシメチルメラミン等の反応性メラミンを混合してなる物である。中でもメチロール化アクリルアミド基を有するアルキッド樹脂に、少なくとも2個以上のメチロール基、アルコキシメチル基、水酸基又はカルボキシル基を有する低分子化合物を混合したものが、硬化後の基材シートとの密着性や耐熱性との相性が良好となる。

其他好ましい樹脂としては熱硬化性アクリル系樹脂の中で官能基として少なくとも、カルボキシル基、エポキシ基、アミド基、メチロール化アクリルアミド基、メトキシメチルアクリルアミド基、ブトキシメチルアクリルアミド基或いは阻防2重結合を有する官能基のうちの1種以上を有する自己架橋性の物がある。特に熱硬化性の点から、メトキシメチルアクリルアミド基、ブトキシメチルアクリルアミド基を1分子中に平均4個有するメチルメタクリレート-スチレン-ヒドロキシアクリレート共重合体が最適であるこれらの樹脂材料は単独で使用しても或いは上記官能基を有するポリマーと混合して使用しても良い。混合の場合は上記官能基を有するポリマーの他に水酸基を有するアクリル樹脂を使用することも可能である。更に必要に応じて上記樹脂材料に、フェノキシド、メラミン樹脂、尿素樹脂及びこれらの反応性した物を混合しても、或いは上記官能基を2以上有する低分子化合物を混合使用しても良い。

上記アミノアルキッド樹脂、熱硬化性アクリル系樹脂よりなる樹脂層は、50~150℃の温度にて架橋硬化させる事ができる。又、触媒の使用により硬化反応を促進し約80~120℃の比較的低温度下で架橋硬化が可能である。これら樹脂材料としてはバタールエンスルホン酸、塩酸等の強酸が好ましい。

触媒剤としては、可視光線を吸収させる有機色素が大体500nm~1000nm(0.5~10μm)、より好ましくは1000~7000nm(1~7μm)の波長域を用いる。材料としてはシリカが好ましいが、その他、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、ポリエチレン等の有機化合物を1~25重量%、より好ましくは5~20重量%添加する。

1~7μm)の波長域を用いる。材料としてはシリカが好ましいが、その他、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、ポリエチレン等の有機化合物を1~25重量%、より好ましくは5~20重量%添加する。

樹脂層2に添加する粒径が5nm以上50nm以下の粒状充填剤としては、本発明の樹脂組成物にシリカが最も好ましいが、その他炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等公知の物質が使用できる。

本発明に於ける粒状充填剤添加の目的は、樹脂層表面の光沢を低減して基材シートと樹脂層との剝離強度のみを増大させ、8~24g/cmの範囲とする為であるが、樹脂層との剝離強度に等与するのとは等しい粒状充填剤添加の粒径でありこれが、5~50nm更に好ましくは10~30nmの物を濃度濃度で樹脂層の8g/cm未満から8~24g/cmに調剤する事が可能となる。

粒状充填剤の添加量は、使用する3次元架橋硬化性樹脂のバインダーと樹脂層のバインダーとの割合、粒状充填剤の粒径によって適宜調整するが、特に3次元架橋硬化性樹脂として前記アミノアルキッド樹脂、粒状充填剤として前記樹脂のシリカを使用した場合は樹脂に対して0.2~10重量%、更に好ましくは0.5~5重量%が最適である。一般に添加量を増やすと剝離強度は大きくなる。

基材シート1上に樹脂層2を形成する事により第1層の如き本発明の耐熱性基材シートを得る。更に樹脂層2上に転写膜3を形成する事により本発明の転写膜を得る。

此處で転写膜3は第2層の通り樹脂層2に近い方から、樹脂層2、転写膜3、接着剤層33からなる。このうち全面均一安定した耐熱性を得る事、又転写膜の転写面強度を得る事の為樹脂層2が必須となる。他層は必要に応じて適宜取除く。

樹脂層32は公知の各種樹脂の中から選定したバインダーを主成分とする。選定に当たっては樹脂層との剝離強度が8~24g/cmとなり、且つ転写膜表面の転写面の耐熱性等の物性、歪戻率等を考慮する。

使用する樹脂は、熱可塑性樹脂としては、エチルセルロース、酢酸セルロース、酢酸セルロース、エチルヒドロキシセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等のスチレン樹脂又はスチレン共重合体、ポリメタクリルメチル、ポリメタクリルエチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール等のビニル共重合体、ロジン、ロジン変性マレイン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、重合ロジン等のロジンエステル樹脂、クマロン樹脂、ビニルトルエン樹脂、ポリアミド樹脂等の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が挙げられる。

その熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂としては、前記樹脂層のバインダー樹脂で用いた樹脂が挙げられる。

又膜厚も所望の物性等により決定するが、通常0.1~1.0 μ mである。

従属例82としては熱可塑性樹脂、金属樹脂等が用いられる。

熱可塑性樹脂としては、木口、石口、布口等の天然物を転写したもの、図形、記号、文字、番号、金印等から適宜選択し、インキも公知の物を適宜選択し印刷法等により形成する。

印刷法としては、グラビア、グラビアオフセット等の凹版印刷、凸版印刷、フレキソ、等の凸版印刷、平版オフセット等の平版印刷、シルクスクリーン等の孔版印刷、ダイリソ印刷、静電印刷、インクジェットプリント等が挙げられる。金属樹脂層はアルミニウム、クロム、ニッケル、銅、銀、金等の金属の薄膜を真空蒸着、スパッタリング、無電解鍍金等公知の方法で設ける。又必要に応じて、公知の方法により該金属樹脂層を部分的に剥離して形成しても良い。

従属例83は、転写層を被転写体に転写、接着させるもので、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、電解放射線硬化性樹脂等の中から用途に応じて選定する。なお、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂以外の転写層自身が十分な接着性を有する場合は接着剤を省略することもできる。

熱接着剤は加熱によって接着性が発現するものであり、通常熱可塑性樹脂、アイソノマー等が用いられる。樹脂としては例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、エチルヒドロキシセルロース、セルロースア

セテートプロピオネート等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等のスチレン樹脂又はスチレン共重合体、ポリメタクリルメチル、ポリメタクリルエチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリビニルブチラール等のビニル共重合体、ロジン、ロジン変性マレイン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、重合ロジン等のロジンエステル樹脂、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチルゴム、ステレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム等のゴム系樹脂、クマロン樹脂、ビニルトルエン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化オレフィン等の天然又は合成樹脂、各種アイソノマー等が挙げられる。

以上の従属例2、従属例31、従属例83を形成する方法としては、塗工法例えばグラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リバースロールコート、ナイフコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイアーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ塗りコート、刷毛塗り、スプレーコート等を用いる。特に従属例2を部分的に剥離して形成する場合は前記公知の印刷法を用いる。

本発明で得られる転写品は第2図の様に被転写体4と転写層とを対向させ、ホットスタンプ、射出成形時転写等の熱転写、溶剤活性転写等公知の各種転写方法を用いて転写印刷を行う事ができる。

(作用)

本発明に於いて、樹脂層と被転写体との接着強度を調査できる理由、即ち接着が5nm以上50nm以下の接触シカを有することにより、3次元熱硬化性樹脂よりなる樹脂層の接着強度を樹脂本来の8g/cm²未満から6~24g/cm²に高められる理由は不明であるが、推測するに接触500~1000nmの接触シカを有して、熱硬化性樹脂粒子の表面が、低粘度樹脂の3次元熱硬化性樹脂に被覆されて化学的な接着は期待できない上、表面積、接触率とも比較的小さく物理的な接触効果も期待できない。よって予想に反して熱硬化性樹脂を有していても期待する接着強度の増加は得られない。一方接触が5nm以上50nm以

下の接触シカを有した場合は、3次元熱硬化性樹脂の表面に低粘度の微小突起が多量で、表面積、表面積率とも増大する。その為接触効果が大きく作用する。よって意外にも有効に接着強度を増加させる事が可能となる。

(効果)

本発明は以下の効果を奏するものである。即ち、

請求項(1)記載の転写用熱可塑性基材シートはその上に樹脂層等転写層を形成した転写紙とした場合に、①基材シートと樹脂層との少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性、②印刷等の転写層形成工程や転写工程での熱の増加による樹脂層と転写層との剥離不良の防止、③転写層と樹脂層との接着強度として、転写時には剥離しつづき易に剥離するが、転写後の製造工程及び保管、運搬時には剥離しつづき易に剥離しない程度の密着性を有する。8~24g/cm²を有する。の従来の同時には成り立たなかった3つの性能が揃立するという固有の効果を奏する。

請求項(2)記載の転写紙は①基材シートと樹脂層との少なくとも転写時に剥離しない程度の密着性、②印刷等の転写層形成工程や転写工程での熱の増加による樹脂層と転写層との剥離不良の防止、③転写層と樹脂層との接着強度として、転写時には剥離しつづき易に剥離するが、転写後の製造工程及び保管、運搬時には剥離しつづき易に剥離しない程度の密着性を有する。8~24g/cm²を有する。の従来の同時には成り立たなかった3つの性能が揃立するという固有の効果を奏する。請求項(3)記載の転写用熱可塑性基材シートは前記請求項(1)記載の発明の効果に加え、その上に転写層を形成して転写紙とした場合、転写層表面に部分的に凹凸状の突起を有する事ができるという効果を奏する。

請求項(4)記載の転写品は前記請求項(3)記載の発明の効果に加え、被転写体上へ転写層の転写層表面に凹凸状の突起を有する部分の凹凸状の突起を同時に転写できるという効果を奏する。

請求項(5)記載の転写用熱可塑性基材シート及び請求項(6)記載の転写品は、前記請求項(1)乃至(4)記載の発明の効果に加え、転写層表面に熱可塑性樹脂を形成転写するに際し、基材シートと樹脂層との接着強度を8~24g/cm²に調整できる事、及び熱可塑性樹脂を転写する際転写圧力を適度低減して転写し効果が低減することを防止できる事の効果を各々奏する。

(実施例)

実施例1

基材シートとして厚さ26 μ mのコロニアルフィルムを用い、次いでコロニアルフィルムに、離型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/熱硬化性シリカ(粒径2000nm)/熱硬化性シリカ(粒径15 μ m)=87.5/12.5/5/8.25/8.25(重量比)の組成のインキ(昭和インク工業所製)100重量比に封入、塩化の20重量%メタノール溶液を5重量比混合した物を用いて、膜厚5 μ mの部分の凹凸をグラビア印刷し、次いで100 $^{\circ}$ Cで雰囲気中で5秒間加熱処理し熱硬化させて熱可塑性樹脂層を部分的に剥離して形成し、本発明の転写用熱可塑性基材シートを得た。

実施例2

実施例1で製造した熱可塑性基材シートの離型層に剥離層としてアクリル樹脂と塩化ビニルの混合体系のインキ(昭和インク工業所製)を全面に塗工し、次いで塗工層として塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体とアクリル樹脂との混合体系のインキ(昭和インク工業所製)にて被覆をグラビア印刷し、次いで熱可塑性樹脂層としてアクリル樹脂系のインキ(昭和インク工業所製、HSE-3)を塗工して本発明の転写品を得た。

得られた転写品は前記基材シートとの接着強度が20g/cm²であり、印刷工程から転写工程迄の間剥離層が自然に厚さがたり厚薄したりの問題がなく、又転写品をホットスタンプの機械により、表面温度200 $^{\circ}$ Cのゴムロールにてポリスチレン板の被転写体へ転写した。転写工程で基材シートを剥離する時も転写層の基材シートへの接着もなく全面安定して剥離することができた。

得られた転写品は被転写体表面に印刷模様と、模様の熱可塑性樹脂とを有した均質な外観の物であった。

実施例3

基材シートとして厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレータのシート(ダイハイル樹脂DHHインラインコロナPET)を用い、次いで離型層としてアミ

ノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/脱脂し剤用シリカ(粒径4000nm)
/耐熱強度調整用シリカ(粒径1.0nm) = 88.5/11.5/9.2/5.8 (重量比) の組成のインキ(昭和インク工業所製)10.0重量比に対し、

パトリスエンスルホン酸の20重量%メタノール溶液を10重量比混合した物を用いて、グラビアコートにて膜厚5μmの全面ベタ塗工し、次いで90℃雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて熱有り膜型層を全面に形成した。次いで実施例2と同様にして熱型層、熱熱接着剤層を形成し本発明の転写板を得た。

この転写板を実施例2と同様のホットスタンプ転写方にてポリスチレン製の被転写体へ熱転写し、実施例2と同様の良好な転写適性が得られた。

得られた転写製品は被転写体表面に印刷模様と全面脱脂し表面を有した綺麗な外観の物であった。

実施例1

基材シートとして厚さ38μmのポリエチレンテレフタレートにアクリル樹脂系の成形膜コートをしたシート(ダイヤホイル面製、GH38)を用意、次いで被転写膜型層の上に耐型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/脱脂し剤用シリカ(粒径1000nm)/耐熱強度調整用シリカ(粒径1.0nm) = 88.5/11.5/9.2/5.8 (重量比) の組成のインキ(昭和インク工業所製)10.0重量比に対し、パトリスエンスルホン酸の20重量%メタノール溶液を10重量比混合した物を用いて、グラビア印刷にて部分的模様状に印刷し、次いで90℃雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて熱有り膜型層を部分的模様状に形成した。次いで実施例2と同様にして熱型層、熱熱接着剤層を形成し本発明の転写板を得た。

この転写板を射出成形の熱金型内面形状に合わせ、且つ転写層がキャビティ側を向く様に予備成形した。次いで熱金型を閉じ型締めし、雄型側の注込孔より押出したアクリロニトリルスチレン樹脂を注ぎ射出成形を行い、転写層をアクリロニトリルスチレン樹脂成形体表面に熱転写した。

実施例2と同様の良好な転写適性が得られた。得られた転写製品は被転写体表面に印刷模様と部分的模様状の脱脂し表面とを有した綺麗な外観の物であった。

実施例5

実施例2と同様にして模様印刷層を形成し、次いでその上に、高増粘アンカーコート剤、接着AC8-8(昭和インク工業所製)を塗工し、次いで革剥離層として水溶性樹脂(昭和インク工業所製、水溶性プライマーNo4)を部分的模様状に印刷した。次いでその上にアルミニウムを全面に蒸着し、次いで水で洗淨し水溶性樹脂部上のアルミニウム層のみ除去し、次いでその上に全面に実施例2と同じ熱熱接着剤層を形成し本発明の転写板を得た。

この転写板を用いて実施例2と同様の転写を行ったところ、実施例2と同様の良好な転写適性を得た。

実施例6

基材シートとして厚さ28μmのコロナ放電処理をした脱脂し表面がポリエチレンテレフタレートのシート(東レ樹脂、ルミラーX42)を用意、次いでコロナ放電処理面に、耐型層としてアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/耐熱強度調整用シリカ(粒径1.5nm) = 88.7/33.3/10.0 (重量比) の組成のインキ(昭和インク工業所製)10.0重量比に対し、パトリスエンスルホン酸の20重量%メタノール溶液を10重量比混合した物を用いて、膜厚4μmの部分的模様をグラビア印刷し、次いで105℃雰囲気中で5秒間加熱処理し架橋硬化させて熱有り膜型層を部分的模様状に形成し、脱脂し部分が該部分的模様の陰面パターン状に形成された本発明の転写用耐熱性基材シートを得た。

その後、実施例2と同様に各転写層を形成して得られた転写板は膜型層及び基材シートと耐型層との剥離強度が15g/cmと云う良好な値を有し、実施例2と同様の良好な転写適性を有するものであった。

又得られた転写製品は表面に印刷模様と部分的模様状の熱有り部と脱脂し部とを有する物であった。

比較例

実施例2に於いて耐型層をアミノアルキッド樹脂/ブチル化メラミン/脱脂し用シリカ(粒径2000nm) = 97.5/12.5/6.25 (重量比) の組成のインキ(昭和インク工業所製)に置換したものを用い、その他は実施

例2と同様の転写板を作った。

得られた転写板は、基材シートと耐型層との剥離強度が4g/cmと小さく、印刷工程から転写工程迄の間に剥離層が自然に浮き上がったり、脱落したり等の問題が生じた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の態様のうち耐型層が部分的な模様状に形成されている耐熱性基材シートの縦断面図、第2図は本発明の態様のうち耐型層が部分的な模様状に形成されている転写板の縦断面図、第3図は本発明の態様のうち耐型層が全面ベタ状に形成されている転写板の縦断面図である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)